

University of Groningen

The electronic structure of doped late transition metal monoxides

Elp, Jan van

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1991

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Elp, J. V. (1991). *The electronic structure of doped late transition metal monoxides*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting.

In dit proefschrift wordt de elektronische structuur bestudeerd van gedoopte 3d overgangsmetaal oxiden. Deze materialen zijn op dit moment erg in de belangstelling vanwege de ontdekking van hoge temperatuur supergeleiding in strontium gedoopte La_2CuO_4 perovskite oxiden. Het zijn vooral de koper-zuurstof vlakken die in deze verbindingen voorkomen waarvan men vermoedt dat ze aanleiding geven tot de supergeleidende eigenschappen. Deze vlakken zijn in het ongedoopte materiaal isolerend, maar worden metallisch met strontium doping. Dit metallische karakter wordt veroorzaakt door de introductie van gaten in de koper-zuurstof vlakken met strontium doping. Om nu de effecten van gaten doping in overgangsmetaal oxiden te bestuderen hebben we hier "model" systemen onderzocht, namelijk $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ en $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$. Nikkel en cobalt staan in het periodiek systeem net voor koper.

Zowel CoO , NiO als MnO hebben een niet geheel gevulde 3d schil. De beide 4s elektronen van het metaal ion zijn overgegaan naar het zuurstof, wat op het zuurstof een geheel gevulde 2p schil geeft. De niet geheel gevulde 3d schil zou aanleiding kunnen geven tot geleiding. Een 3d elektron kan van een metaal ion naar een lege 3d baan op een nabuur metaal ion springen. Dit overspringen van een 3d elektron kan plaatsvinden als de 3d elektronen banen van verschillende ionen elkaar overlappen of in fysische termen een band breedte hebben. Toch gebeurt dit in CoO , NiO en MnO niet omdat het overgaan van een 3d elektron een energie U kost ($U \sim 5$ eV) tengevolge van de Coulomb afstoting tussen de 3d elektronen. De band breedte van de 3d elektronen is te klein ten opzichte van de naar Mott en Hubbard genoemde energie U . Het gevolg hiervan is dat de 3d elektronen vastgeplakt aan hun metaal ion zitten of wel gelocaliseerd zijn. Deze drie oxiden zijn dan ook isolatoren net zoals de moeder verbindingen van de hoge T_c materialen.

Behalve de Mott-Hubbard energie U is er nog een excitatie die erg belangrijk is voor een begrip van de fysische eigenschappen. Dit is de ladingsoverdracht (charge transfer) excitatie met een energie Δ . Hierin krijgt het metaal ion een extra elektron in de 3d schil wat afkomstig is van de zuurstof 2p schil. Het zuurstof wordt O^{1-} , wat meestal aangegeven wordt met een \underline{L} (ligand gat).

We kunnen in deze oxiden een tweewaardig metaal ion vervangen door een eenwaardig lithium ion (bv $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Li}^{1+}$ in $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$). Dit is een ladingsverandering en die moet gecompenseerd worden. De vraag is nu of er een metaal ion driewaardig positief wordt of dat een zuurstof eenwaardig negatief wordt. Deze la-

dingsveranderingen hebben we onderzocht met experimentele technieken en met theoretische berekeningen. Een experimentele techniek die we gebruikt hebben is fotoemissie, waarin fotonen met een bepaalde energie op het preparaat geschoten worden. Deze maken elektronen los waarvan we de kinetische energie meten. Hierdoor kunnen we de energie bepalen waarmee deze elektronen in de vaste stof gebonden waren. Deze techniek, XPS afgekort, geeft informatie over de door elektronen bezette toestanden.

In hoofdstuk 2 wordt het omgekeerde proces beschreven, inverse fotoemissie ook wel Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopie (BIS) genoemd. Hier worden elektronen op het preparaat geschoten, die dan onder het uitzenden van een foton in onbezette toestanden belanden. Een derde techniek die gebruikt is is fotonen absorptie. In dit proces wordt door het foton een elektron uit een diep gelegen elektronen schil geexciteerd naar de onbezette toestanden. Met deze techniek bestuderen we de onbezette toestanden maar nu in de aanwezigheid van een gat op een diep gelegen elektronen niveau. In hoofdstuk 6 is deze laatste techniek (XAS) gebruikt om $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ te onderzoeken. De invloed van de Li doping op de XAS spektra wordt verklaard. Aangezien we voor XAS experimenten een afstembare fotonen bron nodig hebben worden deze experimenten bij synchrotrons in het buitenland (Parijs, Berlijn en Daresbury) uitgevoerd.

Omdat het 3d elektron gelocaliseerd is in de onderzochte materialen kunnen we in benadering een theoretisch model gebruiken bestaande uit een cluster met een overgangsmetaal ion in het midden en zes zuurstof ionen er omheen. Door in de cluster er een elektron uit te halen of toe te voegen kunnen we de gevonden experimentele spektra van bezette en onbezette toestanden beschrijven met model parameters. Deze model parameters worden verkregen door de berekening te fitten aan het experiment. Op deze manier krijgen we waarden voor de Mott-Hubbard Coulomb afstoting U en voor de ladingsoverdracht energie Δ . Een derde zeer belangrijke parameter beschrijft de menging tussen de zuurstof 2p banen en de overgangs metaal 3d banen. Dit is de hybridisatie parameter T_{pd} .

In de hoofdstukken 3, 4 en 5 onderzoeken we achtereenvolgens CoO , MnO en NiO en de verandering in elektronische structuur ten gevolge van doping zowel experimenteel als met behulp van het cluster model. Uit de cluster berekeningen kunnen we de symmetrie van de eerste ionizatie toestand bepalen. Voor CoO en NiO blijkt dit ook de toestand te zijn die verantwoordelijk is voor de ladings compensatie bij het dopen met het eenwaardige lithium. Dit is een sterk gemengde toestand, dus zowel een gedeelte van het gat bestaande uit zuurstof 2p banen als wel overgangsmetaal 3d banen. De symmetrie is ook anders dan wanneer de 3d banen opgevuld worden volgens Hund's regels. Dit is een gevolg van de sterke menging (hybridisatie) van de zuurstof 2p en metaal 3d banen.

In hoofdstuk 1 wordt een korte inleiding gegeven en worden de verschillende materialen met de bijbehorende model parameters met elkaar vergeleken. Al hoewel de onderzochte materialen al vier decennia onderwerp van discussie en onderzoek zijn kunnen we toch wel zeggen dat zeker nog niet alle fysische eigenschappen van deze klasse van oxiden begrepen zijn. Ook de komende tien jaar is er nog genoeg stof voor discussie en onderzoek.